

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10140090 A**

(43) Date of publication of application: **26.05.98**

(51) Int. Cl
C09J 4/00
C09J125/04
C09J133/08
H01J 29/89

(21) Application number: **08312874**

(71) Applicant: **DAICEL U C B KK**

(22) Date of filing: **08.11.96**

(72) Inventor: **TAKACHI MICHIO**

(54) ADHESIVE FOR CATHODE RAY TUBE AND CURED MATERIAL THEREOF

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive for a cathode ray tube less in contraction in curing the same, and a cured material thereof.

SOLUTION: This adhesive for a cathode ray tube consists of a component A: 95-30wt.% at least one or more kinds

of (meth)acrylates selected from a group consisting of a urethane (meth)acrylate, an epoxy (meth)acrylate and a polyester (meth)acrylate, and a component B: 5-70wt.% polymer of at least one or more monomers selected from styrene, (meth)acrylonitrile and a (meth) acrylic ester, and having ≤ 500 number-average molecular weight. The adhesive preferably has 1.520-1.560 refractive index at 25°C after curing thereof.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140090

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 J 4/00		C 0 9 J 4/00
125/04		125/04
133/08		133/08
H 0 1 J 29/89		H 0 1 J 29/89

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-312874	(71) 出願人	592019589 ダイセル・ユーシービー株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)11月8日	(72) 発明者	高地 通夫 広島県大竹市玖波4-4-3
		(74) 代理人	弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 陰極線管用接着剤およびその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 硬化時の収縮性が少ない陰極線管用接着剤およびその硬化物を提供する。

【解決手段】 A成分：ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレートおよびポリエステル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1以上の（メタ）アクリレート95～30重量%、B成分：スチレン、（メタ）アクリロニトリルおよび（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1以上のモノマーの重合体であって数平均分子量500以上のもの5～70重量%とからなることを特徴とする。硬化後の25℃における屈折率が1.520～1.560であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記A成分、B成分からなることを特徴とする陰極線管用接着剤。

A成分：ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレートおよびポリエステル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1以上の（メタ）アクリレート95～30重量%、

B成分：スチレン、（メタ）アクリロニトリルおよび（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1以上のモノマーの重合体であって数平均分子量500以上のもの5～70重量%

【請求項2】 硬化後の25℃における屈折率が1.520～1.560である請求項1記載の陰極線管用接着剤。

【請求項3】 請求項1または2記載の陰極線管用接着剤の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化時の収縮性が少ない陰極線管用接着剤およびその硬化物に関し、より詳細には、テレビや各種ディスプレイに使用する陰極線管の表面にプラスチックフィルムシートを接着させる際に使用する陰極線管用接着剤およびその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、テレビや各種ディスプレイ用として陰極線管が多く使用されている。これら陰極線管は、熔融ガラスを型で成形し生産するが、成形時にパネルガラスの表面に凹凸が生じるため、パネルガラスの研磨が不可欠である。この研磨工程を合理化し、製造コストを低減するために、紫外線硬化型陰極線管用接着剤が特開平7-312171号公報や特開平8-127760号公報に開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら陰極線管用接着剤では、紫外線によって硬化させると樹脂が大きく収縮し、貼り合わせたプラスチックフィルムシート表面に歪みを生じることがある。また、この収縮のため、パネルガラスとの界面で微細な隙間を形成し、その結果として画像が見難くなり、あるいはキズがあるように見えるという不都合がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、特定の（メタ）アクリレートと、特定の重合体を特定量配合することにより、上記問題点が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、下記A成分、B成分からなることを特徴とする陰極線管用接着剤を提供するのである。

A成分：ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メ

タ）アクリレートおよびポリエステル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1以上の（メタ）アクリレート95～30重量%、

B成分：スチレン、（メタ）アクリロニトリルおよび（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1以上のモノマーの重合体であって数平均分子量500以上のもの5～70重量%。

また、硬化後の25℃における屈折率が1.520～1.560である前記陰極線管用接着剤を提供するものである。加えて、前記陰極線管用接着剤の硬化物を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】

A成分

本発明の陰極線管用接着剤に使用するA成分は、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレートのうち少なくとも1以上の（メタ）アクリレートである。

【0007】A成分であるウレタン（メタ）アクリレートとしては、有機イソシアネート（U1成分）に1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマー（U2成分）とを公知の方法で反応して得られる反応生成物が例示できる。また、U2成分の一部が1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール（U3成分）であってもよい。

【0008】U1成分の「有機イソシアネート」としては、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）などのジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネートの3量体、イソホロンジイソシアネートの3量体などのイソシアヌレートなどが例示できる。

【0009】U2成分の「1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマー」としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートなどが例示できる。

【0010】U3成分の「1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール」としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコールなどのポリエーテルポリオールや、ポリカプロラクトン、ポリブチロラクトンなどのポリエステルポリオールなどが例示できる。

【0011】U1とU2成分の反応は、例えば、常圧下、反応温度60～90℃で、U1成分であるNCO基1.0化学当量に対して、水酸基が0.8～1.2化学当量、特に好ましくは0.9～1.1化学当量となる割合でU2成分を反応させる。水酸基を有する化合物とし

て、U2成分の一部をU3成分に代えて反応させてもよい。一般に、反応促進のために触媒を使用することが好ましい。使用できる触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジエチルヘキソエート、ジブチル錫サルファイド、ジブチル錫ジブトキシドなどがある。触媒の使用量は、50～5000ppm、特に250～1000ppmであることが好ましい。この範囲で充分な触媒作用を発揮するからである。

【0012】A成分であるエポキシ（メタ）アクリレートとしては、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する各種エポキシ樹脂（E1成分）、1分子中にエポキシ基と反応性を有する官能基を少なくとも1個有する（メタ）アクリレート（E2成分）とを、公知の方法で反応させた反応生成物が例示できる。

【0013】E1成分の「1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する各種エポキシ樹脂」としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂及びそれらの誘導体などが例示できる。

【0014】E2成分の「1分子中にエポキシ基と反応性を有する官能基を少なくとも1個有する（メタ）アクリレート」としては、アクリル酸、メタクリル酸、（ β -カルボキシ- β -メチル）エチルメタアクリレート、 β -カルボキシエチルアクリレート、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸などが例示できる。

【0015】E1とE2成分の反応としては、常圧下、反応温度70～130℃にて、E2成分のエポキシ基1化学当量に対して、E2成分を、例えば官能基がカルボキシル基である場合にはカルボキシル基を0.8～1.2化学当量、特に0.9～1.1化学当量となる配合比で反応させることが好ましい。一般に、反応促進のために触媒を使用することが好ましい。触媒の代表例としては、ベンジルメチルアミン、トリエチルアミン、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリエタノールアミンなどが例示でき、その使用量は、0.1～10重量%、特に0.3～5重量%であることが好ましい。

【0016】A成分であるポリエステル（メタ）アクリレートとしては、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオール（P1成分）、1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する有機酸またはそれらに類する酸無水物（P2成分）、1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート（P3成分）を公知の方法で反応させて得られる反応生成物が例示できる。

【0017】P1成分の「1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリオール」としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコールなどのポリエーテルポリオールや、ポリカプロラクトン、ポリブチロラクトンなどのポリエステルポリオールなどが例示できる。

【0018】P2成分の「1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する有機酸またはそれらに類する酸無水物」としては、フタル酸、アジピン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、イソフタル酸、テレフタル酸などが例示できる。

【0019】P3成分の「1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する（メタ）アクリレート」としては、アクリル酸、メタクリル酸、 β -カルボキシ（メタ）アクリレート、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸などが例示できる。

【0020】P1、P2成分の反応は、常圧または減圧下で、温度70～200℃で、P1成分の水酸基1化学当量に対して、P2成分のカルボキシル基を、0.8～1.2化学当量、特に0.9～1.1化学当量となる配合比で反応させることが好ましい。一般に、反応促進のために触媒を使用することが好ましい。触媒の代表例としては、塩化第一錫、チタンテトラブトキシド、ジブチル錫ジラウレートなどが例示でき、その使用量は好ましくは100～10000ppmである。

【0021】A成分は、陰極線管用接着剤中に95～30重量%含まれていることが好ましく、特に、90～60重量%であることが好ましい。A成分の含有割合が95重量%を超えると、活性エネルギー線による硬化時の収縮率が大きく、貼り合わせたプラスチックフィルムシート表面に歪みを生じてしまったり、パネルガラスとの界面で微細な隙間を形成し、結果として、画像が見難くなってしまう、キズついて見えるという不具合を生じてしまう。一方、A成分の含有割合が30重量%よりも少ないと、組成物の粘度が著しく上昇し、塗工が困難となり、実用に適さない。

【0022】B成分

本発明の陰極線管用接着剤に使用するB成分は、スチレン、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステルのうち少なくとも1種類を含むモノマーを重合して得られた数平均分子量500以上の重合体である。

【0023】B成分の重合体を構成するモノマーには、スチレン、（メタ）アクリロニトリル、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、モルホリン（メタ）アクリレート、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸などが例示できる。

【0024】本発明で使用するB成分は、上記モノマーを公知の方法によって反応させて得られる反応生成物である。例えば、常圧下、反応温度60～100℃で、トルエン、酢酸エチル等の溶剤中で原料のモノマーを仕込み重合する。反応は、一般に、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、過酸化ベンゾイル、過酸化イソ

ブチル、過酸化メチルベンゾイルなどの過酸化化合物、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ化合物が例示でき、その使用量は、0.5~10重量%、特に、3~8重量%であることが好ましい。重合終了後、生成したポリマーのドーブを熱風乾燥機で加熱し、溶媒成分を蒸散除去する。得られた重合体の分子末端または側鎖の部分に、水酸基や(メタ)アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルベンジル基、ビニルエーテル基、ビニルシリル基、ジシクロペンタジエニル基、イソプロピルフェニル基、5-ノボネン-2-イル基など、重合性基によって変性されたものであってもよい。

【0025】B成分の数平均分子量は、500以上であることが好ましく、特に、1,000~10,000である。数平均分子量が500を下回ると、硬化時の収縮が大きく、実用に適さない。

【0026】B成分は、陰極線管用接着剤中に5~70重量%含まれていることが好ましく、特に、10~40重量%であることが好ましい。B成分の含有割合が5重量%より少ないと、活性エネルギー線による硬化時の収縮率が大きく、貼り合わせたプラスチックフィルムシート表面に歪みを生じてしまったり、パネルガラスとの界面で微細な隙間を形成し、結果として、画像が見難くなってしまう、キズついて見えるという不都合を生じる。また、B成分の含有割合が70重量%を超えると、組成物の粘度が著しく上昇するため、塗工が困難となり、実用に適さない。

【0027】また、本発明においては、陰極線管用接着剤の粘度調整、硬化物の物性改良などを目的に、任意のエチレン性不飽和単量体(以下、希釈モノマーという。)を使用することが可能である。希釈モノマーとしては、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2-クロロスチレン、(メタ)アクリル酸などが例示できる。これら希釈モノマーは単独で使用しても2種類以上を混合して使用してもよい。希釈モノマーの配合量は、本発明の陰極線管用接着剤100重量部に対し、5~70重量部、特に10~40重量部であることが好ましい。この範囲で充分に粘度の調整が図れるからである。

【0028】本発明の陰極線管用接着剤は、紫外線、電

子線などの活性エネルギー線によって硬化させることができる。紫外線によって硬化させる場合は、予め陰極線管用接着剤に光重合開始剤を配合してもよい。また、必要に応じて光重合開始剤も併用することもできる。光重合開始剤としては、特に限定されないが、その代表例を挙げると、ベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどが例示できる。光重合開始剤としては、特に限定されないが、その代表例を挙げると、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどのアミン類が例示できる。

【0029】さらに、本発明の陰極線管用接着剤は、前述の成分にて十分にその目的を達成できるものであるが、さらに、性能・物性向上のため、本来の特性を変えない範囲において、消泡剤、レベリング剤、帯電防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などを添加することもできる。

【0030】本発明の陰極線管用接着剤は、硬化物の25℃における屈折率が、1.520~1.560、特に1.530~1.540であることが好ましい。一般に、陰極線管に用いられるパネルガラスの屈折率が1.536であり、陰極線管用接着剤の屈折率が前記範囲を逸脱すると、屈折率の差が大きくなり過ぎ、画面上のキズ目立つからである。陰極線管用接着剤の硬化物の屈折率は、陰極線管用接着剤を構成する成分の内、屈折率の高いものや低いものを適当な配合割合で使用することにより、調整することができる。例えば、硬化物の屈折率を高くするためには、高屈折率成分、例えば、ポリスチレンなど芳香族環を多く有する成分を多く使用し、逆に、硬化物の屈折率を低くする場合には、低屈折率成分、例えば、ポリアクリル酸エステルなどを多く使用する。

【0031】本発明の陰極線管用接着剤を使用して、テレビ用のブラウン管、各種CRTディスプレイを製造することができる。例えば、熔融ガラス成形し、かつ研磨前のブラウン管パネルガラスに本発明の陰極線管用接着剤を塗布し、次いでこの塗膜面にフィルムシートを重ねると、パネルガラスの研磨工程を合理化して各種陰極線管が製造できる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】(測定項目)

(1) 粘度(cP/25℃) : E型粘度計を用いて測定した。

(2) 屈折率 : 硬化前の樹脂組成物及び(3)の条件下で紫外線硬化させた硬化物の屈折率を25℃においてアッペ式屈折率計にて測定した。

(3) 紫外線硬化性 : ガラス板上に各陰極線管用接着剤

を200 μ mの厚みで塗工し、高圧水銀ランプ120W/cm \times 8m/min. \times 1パスで紫外線を照射し、接着剤が硬化したか否かを指触にて判定した。その結果、接着剤塗膜表面にタックなしを○、接着剤塗膜表面にややタックありを△、接着剤塗膜表面にタックありを×とした。

(4) 硬化収縮率：陰極線管用接着剤の硬化前と(3)の条件下で硬化させた硬化物のそれぞれの比重を測定し、そこから次式：硬化収縮率(%) = { [(硬化後の比重) - (硬化前の比重)] / (硬化前の比重) } \times 100にて硬化収縮率を求めた。

(5) 接着性：パネルガラス上に各接着剤を200 μ mの厚みで塗工し、その上からポリエステルフィルム(帝人(株)製、表面にプライマー処理あり)を隙間の生じないように密着させた後、高圧水銀ランプにて積算光量400mJ/cm²の紫外線を照射し、硬化させた。このポリエステルフィルムを2cm巾でカットし、90°ピール剥離によってその接着力を測定した。

【0034】【合成例1】攪拌機、温度計、滴下ロート及び乾燥空気供給口を備えた反応容器を油浴中に浸漬し、これに2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)の348g(2モル)、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)の0.5gを仕込み、昇温した。反応容器内が

70℃となったら、滴下ロートより、ポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製「PCL205」分子量530)の530g(1モル)を滴下した。滴下終了後、残存NCO濃度が、理論値4.8%以下となったとき、滴下ロートから2-エチルヘキシルアクリレートの232g(2モル)を滴下した。滴下終了後、残存NCO濃度が0.1%以下となるまで熟成し、ウレタンアクリレートを得た。

【0035】【合成例2】合成例1のTDIに変えて、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の500g(2モル)としたこと以外は、合成例1と同様にして、ウレタンアクリレートを得た。

【0036】【合成例3】合成例1の2-エチルヘキシルアクリレートに代え、EO変性フタル酸アクリレート(大阪有機化学工業(株)製「ビスコート2308」)を618g(2モル)使用したこと以外は、合成例1と同様にして、ウレタンアクリレートを得た。

【0037】【実施例1～6および比較例1～3】表-1に示す配合組成に従って各成分を均一に混合し、陰極線管用接着剤を得た。

【0038】

【表1】

【0039】

【発明の効果】本発明の陰極線管用接着剤は、屈折率、
接着性、硬化時の収縮性が少なく、パネルガラスとプラ

スチックフィルムとを接着する陰極線管用接着剤として
有効である。

(重量部)

表-1

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
全成分	70	70	70	70	70	70	100	20	70
エポキシ樹脂	30	30	30	30	30	30	0	80	30
硬化剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20
触媒	5	5	5	5	5	5	5	5	5
粘度 (cp/25℃)	3500	4100	4400	4900	5100	3200	2500	9800	2400
屈折率 (25℃)	1.515	1.518	1.540	1.541	1.517	1.523	1.495	1.548	1.538
硬化率 (%)	1.531	1.533	1.558	1.558	1.533	1.540	1.515	1.554	1.531
硬化後収縮率 (%)	2.9	2.8	2.6	2.9	2.3	2.8	5.1	0.9	5.5
紫外線硬化性	1.3	1.5	1.4	1.2	1.1	1.4	0.8	1.1	1.3

エポキシ樹脂 3700 : タンタルエポキシ樹脂 (タタケエポキシ樹脂)
 エポキシ樹脂 810 : タンタルエポキシ樹脂 (タタケエポキシ樹脂)
 マクロポリアミン-6 : 異性化エポキシ樹脂 (タタケエポキシ樹脂)
 SMA1000 : エポキシ樹脂 (タタケエポキシ樹脂)
 β-カポキシエチルアクリレート : タンタルエポキシ樹脂 (タタケエポキシ樹脂)